

IMPROVEMENTS IN THE METHOD OF REVERSE OSMOSIS AND IN MEMBRANES AND APPARATUS FOR PRACTICING THE METHOD

Veröffentlichungsnummer DE1642841 (B1)

Veröffentlichungsdatum: 1971-07-01

Erfinder: KOLLSMAN PAUL

Anmelder: KOLLSMAN PAUL

Klassifikation:


- Internationale: (IPC1-7): B01D13/00


- Europäische: B01D13/00D; B01D13/04D4; B01D13/04F8

Anmeldenummer: DE19671642841 19670725

Prioritätsnummer(n): US19660567879 19660726


Auch veröffentlicht als


 GB1200943 (A)


 US3462362 (A)

Zitierte Dokumente

 DE963193 (C)

 DE1046588 (B)

 DE1177080 (B)

 US2036258 (A)

Keine Zusammenfassung verfügbar für DE 1642841 (B1)

Zusammenfassung der korrespondierenden Patentschrift GB 1200943 (A)

1,200,943. Reverse osmosis membrane structure. P. KOLLSMAN. 26 July, 1967 [26 July, July, 1966], No. 34280/67. Heading B1X. An ion discriminating layer structure for use in reverse osmosis comprises a porous substrate upon which is a microporous layer of particles, e.g. of average particle diameter of 1 Å or less, and a continuous precipitated film formed by passing successively anionic and cationic polymer solutions in contact with the exposed surface of the layer. The microporous layer may be deposited by filtration through the porous substrate and may comprise a mixture of montmorillonite and asbestos fibres, or P.V.C., polypropylene, polyethylene, polystyrene, polyacetals, epoxy, phenoxy or cellulose triacetate. Apparatus and processes for carrying out reverse osmosis using the above structure are described.; The film may be removed by contact with an ionic solution sufficiently strong to dissociate the bond between the anionic and cationic polymers.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar — Worldwide



⑤

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

Auslegeschrift 1 642 841

Aktenzeichen: P 16 42 841.4-24 (K 62920)

Anmeldetag: 25. Juli 1967

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 1. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

③

Unionspriorität

③

Datum: 26. Juli 1966

③

Land: V. St. v. Amerika

③

Aktenzeichen: 567879

⑤

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum Vermindern der Ionenkonzentration von Flüssigkeiten mittels umgekehrter Osmose

⑥

Zusatz zu: —

⑥

Ausscheidung aus: —

⑦

Anmelder: Kollsman, Paul, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Prinz, E., Dipl.-Ing.; Hauser, G., Dr. rer. nat.;
Leiser, G., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

⑦

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

⑤

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-PS 963 193

»Industrial and Engineering

DT-AS 1 046 588

Chemistry Fundamentals«, Vol. 2, 1963,

DT-AS 1 177 080

S. 229

US-PS 2 036 258

DT 1 642 841

ORIGINAL INSPECTED

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Vermindern der Ionenkonzentration von Flüssigkeiten durch umgekehrte Osmose unter Verwendung eines aus einem porösen Trägerkörper mit einer darauf angeschwemmten Filterhilfsmittelschicht aus staubförmigem Feststoff bestehenden filterartigen Gebildes.

Der Ausdruck »umgekehrte Osmose« bezeichnet die Trennung der Lösungsmittelfraktion von einer Lösung mittels eines filter- oder membranartigen, den Durchlaß des gelösten Stoffes hemmenden Gebildes, durch welches das Lösungsmittel unter einem Flüssigkeitsdruck gedrückt wird, der den osmotischen Druck in bezug auf die Produktflüssigkeit verminderten Ionengehalts übersteigt.

Es ist bekannt, zwecks Entsalzung von Wasser die Süßwasser- oder Frischwasserkomponente durch eine salzabweisende Membran zu drücken, wobei auf der Eintrittsseite der Membran die Salzmoleküle zurückbleiben und den Salzgehalt des Wassers anreichern, während an der Austrittsseite der Membran Süß- oder Frischwasser austritt. Hierbei wird die Membran allmählich durch Verunreinigung verstopft oder beschädigt und muß dann gereinigt oder ausgetauscht werden. Zu diesem Zweck muß die Vorrichtung auseinandergenommen werden.

In gleicher Weise leiden die Membranen durch Hydrolyse und aus anderen Gründen, welche noch nicht völlig erklärbar sind, jedoch den Austausch der Membranen erfordern.

Es ist ferner aus der deutschen Auslegeschrift 1 177 080 bekannt, zum Zweck der Wasseraufbereitung mittels Filtration durch säurebindende Feststoffe eine verhältnismäßig dünne aktive Filterhilfsmittelschicht, bestehend aus staubförmigem Feststoff, auf einen porösen, elastischen Trägerkörper in situ aufzuschwemmen. Bei dem bekannten Verfahren liegt die Schichtdicke zwischen 2 und 10 mm und die Staubkorngröße ist ungefähr 85 Mikron. Die Schicht kann durch Gegenstrom und Druckänderung von dem Trägerkörper abgeworfen und dann erneuert werden.

Bei dem bekannten Wasseraufbereitungsverfahren handelt es sich offensichtlich um gewöhnliche Filtration, verbunden mit einer chemischen Einwirkung seitens des aktiven Materials, die ein Ausfällen ursprünglich in Lösung befindlicher Bestandteile nach dem Durchgang durch das Filter bewirkt, wobei sich dann Schlamm bildet. Der Durchlaß gelöster Substanzen wird bei dem bekannten Verfahren nicht vermieden.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art wird gemäß der Erfindung dadurch verbessert, daß zunächst auf die Oberfläche der Filterhilfsmittelschicht nacheinander in beliebiger Folge eine anionische und eine kationische Polyelektrolytlösung zur Einwirkung gebracht wird, wodurch auf der Filterhilfsmittelschicht eine sehr dünne, kontinuierliche, ionenabweisende, aber lösungsmitteldurchlässige Oberschicht präzipitiert wird, worauf dann, unter Anwendung eines Flüssigkeitsdruckes, der den osmotischen Druck in bezug auf die Produktflüssigkeit übersteigt, letztere durch die Oberschicht getrieben wird.

Die ionischen gelösten Lösungsbestandteile verbleiben infolgedessen an der Eintrittsseite der Oberschicht.

Es ist weiterhin an sich bekannt, daß sich infolge gegenseitiger ionischer Einwirkung zwischen zwei

Polyelektrolyten sehr dünne filmartige Zwischenschichten bilden, deren Dicke von selbst äußerst gering bleibt, da die Filmbildung sogleich die gegenseitige Einwirkung der Polyelektrolyten hemmt. Gemäß der USA.-Patentschrift 3 276 598 haben solche Filme eine Stärke von etwa 200 Å und sind als Dialysemembranen geeignet, wenn die Filme in einem als Träger dienenden Netz oder Filterpapier gebildet sind, von dem sie jedoch nicht entfernbar sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß im Gegensatz zur gewöhnlichen Dialyse, bei der der Druckunterschied beiderseitig der Membran klein ist, die dünne, durch Aufeinanderwirkung zweier Polyelektrolyte präzipitierte Filmschicht einen Druckunterschied osmotischer Größenordnung ertragen kann, wenn die Schicht von einem aufgeschwemmten Filterhilfsmittel entsprechend kleiner Korngröße getragen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung dadurch weiter verbessert werden, daß periodisch auf die Oberschicht und die Filterhilfsmittelschicht durch Rückfluß eine dritte Lösung zur Einwirkung gebracht wird, deren Ionenkonzentration hoch genug ist, um die Verbindung der Polyelektrolytmoleküle der Oberschicht zu lösen und die Schichten zu entfernen, worauf dann eine neue Filterhilfsmittelschicht und Oberschicht aufgebracht wird.

Zweckmäßigerweise dienen als Polyelektrolyt-Lösungen bzw. als dritte Lösung wäßrige Lösungen.

Ein beispielsweise Anwendungsgebiet des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Behandlung sekundärer Abwässer, wobei eine völlige Beseitigung des chemischen Sauerstoffbedarfs des behandelten Abwassers erzielt wurde.

Eine Vorrichtung mit einem aus einem porösen Trägerkörper mit einer angeschwemmten Filterhilfsmittelschicht aus staubförmigem Feststoff bestehenden filterartigen Gebilde wird erfindungsgemäß dadurch verbessert, daß die Filterhilfsmittelschicht eine kontinuierliche, ionendurchlaßhemmende Präzipitatorschicht aus anionischen und kationischen Polyelektrolytmolekülen trägt.

Vorteilhafterweise haben die Filterhilfsmittelstaubteilchen eine Korngröße von etwa 1 Mikron oder weniger.

Eine besonders raumsparende Anordnung ist eine, in der der Trägerkörper die Form einer hohlen Schraubenwendel hat, auf deren Innenseite die Filterhilfsmittelschicht und die Oberschicht liegt.

Die Filterhilfsmittelschicht kann in einfacher und an sich bekannter Weise durch Zugabe in die einströmende Flüssigkeit auf dem porösen Trägerkörper angeschwemmt werden, wobei ein Teil durch den Trägerkörper strömt und der Rest der Flüssigkeit am Trägerkörper vorbeifließt und unter Aufrechterhaltung eines Druckunterschiedes von etwa 2 bis 14 at (30 bis 200 p.s.i.) umgewälzt wird.

An Hand der Figuren und Beispiele wird die Erfindung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung, mit welcher filterartige Schichten gemäß der Erfindung hergestellt, benutzt und entfernt werden können,

Fig. 2 eine geschnittene Schrägansicht eines Teiles eines rohrförmigen Elements, welches einen zylindrischen porösen Trägerkörper aufweist und in der in

Fig. 1 gezeigten Vorrichtung verwendet werden kann,

Fig. 3 ein Element in Form einer Schraubenwendel und

Fig. 4 teilweise im Schnitt ein Element mit mehreren porösen Rohren.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, erstreckt sich eine Zuleitung 10 von einer Rohflüssigkeitsquelle 11 zu einer Druckpumpe 12, von wo die unter Druck gesetzte Flüssigkeit in eine allgemein mit 13 bezeichnete umgekehrte Osmosezelle fließt.

Die Zelle weist einen porösen Trägerkörper 14 mit ausreichender struktureller Festigkeit zur Unterstützung einer Schicht auf, welche darauf gegen einen Betriebsdruck von etwa 10 bis 50 at (einige hundert p.s.i.) niederschlagbar ist.

Die mikroporöse Basis 14 ist in Fig. 1 in der sehr einfachen Form eines geraden Rohres dargestellt, wie jedoch weiter unten ausgeführt wird, können mehrere Rohre verwendet werden und diese können gerade, gekrümmt, schraubenförmig gewunden oder auf andere Weise geformt sein, wobei Zwischenräume zwischen den Rohren angeordnet sind.

Geeignete Stoffe für die Basis oder den Träger sind mikroporöse anorganische Keramikstoffe, wie Porzellan und mikroporöse organische Kunstharze. Ihre Porengröße kann zwischen 0,01 und 100 Mikron liegen, wobei ein bevorzugter Bereich 0,02 bis 5 Mikron beträgt.

Bei der dargestellten Ausführungsform der Vorrichtung ist ein zylindrisches Rohr 14 aus porösem Porzellan verwendet, auf dessen Innenfläche (Fig. 2) Schichten 15 gemäß der Erfindung niedergeschlagen sind.

Wie weiter aus Fig. 1 ersichtlich, führen zwei Leitungen 16 und 17 zum bzw. vom Rohr 14 und es ist eine Umwälzpumpe 18 für die Umwälzung von Flüssigkeit durch das Rohr nach einer geeigneten Einstellung verschiedener weiter unten zu beschreibender Ventile vorgesehen.

Das durch die Wandung des Rohrs 14 fließende flüssige Filtrat stellt eine erste Produktionsfraktion dar, wird in einem geschlossenen Gehäuse 19 gesammelt und durch eine Abzugsleitung 20 abgezogen, in welcher ein Meßgerät 21 zur Messung des spezifischen Widerstands angeordnet ist, um den spezifischen Widerstand des Filterprodukts zu bestimmen.

Ein ähnliches Widerstandsmeßgerät 22 ist in einer Abzugsleitung 23 eingebaut, durch welche eine konzentrierte Fraktion abgezogen wird.

Behälter 24 und 25 sind vorgesehen, um nacheinander Flüssigkeiten, wie Teilchensuspensionen oder Lösungen, in die Zuleitung 10, beispielsweise zur Ausbildung der Filterkuchenmembran oder für eine nachfolgende Behandlung derselben, einzuspeisen.

Ventile 26 und 27 regeln die Zugabe von Flüssigkeiten aus den Behältern 24 und 25 und andere Ventile 28 bis 33 sind vorgesehen, um verschiedene, im folgenden beschriebene Strömungsbedingungen hervorzurufen:

Bei normalem Betrieb wird Rohflüssigkeit durch die offenen Ventile 35, 28 in die Einrichtung 13 geleitet und die Produktströme werden durch die geöffneten Ventile 31 und 32 abgezogen. Das Abschlußventil 30 ist geschlossen. Das Umwälzventil 29 kann geöffnet oder geschlossen sein, was davon ab-

hängt, ob eine Rezirkulationsströmung durch das Rohr 14 erwünscht ist.

Wenn die Schicht 15 beseitigt werden soll, werden die Produktventile 31 und 32 geschlossen und das Abschlußventil 30 geöffnet.

Wenn der Schichtniederschlag 15 durch Rückströmung weggeschwemmt werden soll, wird das Ventil 28 geschlossen und man läßt Druckflüssigkeit durch das geöffnete Ventil 23 und eine Leitung 36 in das Gehäuse 19 einströmen. Vor diesem Einströmen von Druckflüssigkeit können Zusätze durch das geöffnete Ventil 34 von den Behältern 24 oder 25 in das Gehäuse 19 gegeben werden. Während der Rückströmung bleibt das Ventil 28 geschlossen.

Wie oben angegeben, kann das poröse Element oder der Träger, welcher die Schicht 15 trägt, eine große Anzahl von Formen besitzen. Fig. 3 zeigt ein rohrförmiges Element, welches in Form einer Schraubenwendel 114 gewunden ist. In Fig. 4 sind mehrere rohrförmige Elemente 214 zwischen Verteilerleitungen 37 und 38 in Art eines aus Rohren und Gehäuse bestehenden Wärmetauschers angeordnet.

Für die nachfolgenden Beispiele wurde ein poröses Porzellanrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm, einer Länge von 20 cm und einer mittleren Porengröße in der Größenordnung von 1 Mikron benutzt und als Rohwasser diente Salzwasser mit einem spezifischen Widerstand von 990 Ohm · cm, welches mit einer Geschwindigkeit von 5 cm/sec rezirkuliert wurde, so daß es wiederholt durch die innere Rohrdurchführung strömte.

Der spezifische Widerstand des konzentrierten und verdünnten Produkts wurde durch Leitfähigkeitszellen bestimmt.

Um die Zugabe der Polyelektrolyten zu der umgewälzten Strömung zu erleichtern, wurde bei den folgenden Beispielen eine verdünnte wäßrige Lösung niedriger Viskosität des jeweiligen Polyelektrolyten hergestellt.

Für Polyelektrolyten mit niedrigem Molekulargewicht oder vernetzte kolloidale Teilchen wurden Konzentrationen in der Größenordnung von 0,01 bis 1 % verwendet.

Für viskose Stoffe mit hohem Molekulargewicht, wie dem teilweise sulforierten Polyacrylnitril mit einem Molekulargewicht von 8 000 000 war es notwendig, eine Konzentration von 0,05 bis 0,3 % zu verwenden, so daß die Viskosität der Lösung niedrig blieb, um eine leichte Dispersion in die Speiseströmung zu ermöglichen. Bei allen Beispielen betrug die Viskosität unter 1000 Centipoise.

Beispiel 1

Eine wäßrige Suspension wurde aus 500 mg Trockengewicht Montmorillonit mit bis zu ein Mikron Teilchengröße und 100 mg afrikanischen blauen Asbestfasern hergestellt.

Die Suspension wurde in die poröse Umwälzungsstrombahn eingespeist und durch diese mit einer Geschwindigkeit von 5 cm/sec unter einem Druck von 1,4 at (20 p.s.i.) rezirkuliert. Der einzige Ausfluß aus dem Rohr fand durch seine porösen Wände statt.

Dann wurde eine Lösung aus 12 mg Trockengewicht quaterniertem Polychlormethylstyrol mit einem Molekulargewicht von 30 000 der Speiseströmung zugegeben und nach 30 Minuten Rezirkulation, welche für das Absetzen des quaternierten Poly-

chlormethylstyrols ausreichen, wurde eine zweite wäßrige Lösung aus 8 mg Trockengewicht teilweise sulfuriertem Polyacrylnitril mit einem Molekulargewicht von 8 000 000, 8 mg Polystyrolsulfonat mit einem Molekulargewicht von 30 000 und 8 mg Polystyrolsulfonat mit einem Molekulargewicht von 2 000 mit Sulfonatgruppen an jedem dritten Monomer einer Speiseströmung von sekundärem Abwasser mit einem spezifischen Widerstand von 1200 Ohm · cm zugegeben.

Der Druckunterschied wurde sodann auf 70,3 at (1000 p.s.i.) erhöht. Nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes wurde ein spezifischer Widerstand des Filtrats von 8800 Ohm · cm festgestellt. Eine vollständige Beseitigung des chemischen Sauerstoffbedarfs (chemical oxygen demand) wurde bei Permanganatfiltrierung beobachtet.

Eine umgekehrte Strömung mit 3 n NaCl-Lösung beseitigte die Schichten vollständig von deren poröser Porzellanunterlage.

Bemerkung: Bei diesem Beispiel wies die schwach saure Montmorillonitteilchenschicht eine auf ihr abgesetzte stark basische Schicht auf, worauf ein stark saurer Niederschlag folgt. Der Membranschichtniederschlag zeigte stark saure Oberflächeneigenschaften und gute salzabweisende Eigenschaften. Es wird festgestellt, daß die Säure-Base-Wechselwirkung zwischen aufeinanderfolgenden Schichten aus entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten eine extrem dünne, kontinuierliche Zwischenschicht mit kleiner Porengröße bildet und dadurch eine gute salzabweisende Wirksamkeit ergibt, während ein zufriedenstellender Flüssigkeitsdurchsatz aufrechterhalten wird.

Beispiel 2

Eine Montmorillonitsschicht wurde wie in Beispiel 1 angeschwemmt. Der Niederschlag wurde sodann durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von 12 mg Trockengewicht quaterniertem Polychlormethylstyrol mit einem Molekulargewicht von 30 000 zur Speiseströmung behandelt, wonach 30 Minuten rezirkuliert wurde, um das Absetzen der Polymeren zu gewährleisten. Eine zweite wäßrige Lösung wurde sodann aus 15 mg Trockengewicht der sauren Form von Carboxymethylcellulose Polymeren mit Molekulargewichten zwischen 10 000 und 50 000 hergestellt. Diese zweite Lösung wurde sodann der Speiseströmung zur Adsorption auf der behandelten, stark basischen Schicht beigegeben, wodurch eine schwach saure Polymeroberfläche erzeugt wurde. Das durch diesen zusammengesetzten Schichtniederschlag mit einem Druckunterschied von 56,2 at (800 p.s.i.) erzeugte Filtrat hatte einen spezifischen Widerstand von 4140 Ohm · cm.

Der Zweck der Beispiele war, lediglich quantitativ die Wirksamkeit der Erfindung darzustellen, jedoch nicht optimale Bedingungen zu ermitteln.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Vermindern der Ionenkonzentration von Flüssigkeiten durch umgekehrte

Osmose unter Verwendung eines aus einem porösen Trägerkörper mit einer darauf angeschwemmten Filterhilfsmittelschicht aus staubförmigem Feststoff bestehenden filterartigen Gebildes, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst auf die Oberfläche der Filterhilfsmittelschicht nacheinander in beliebiger Folge eine anionische und eine kationische Polyelektrolytlösung zur Einwirkung gebracht wird, wodurch auf der Filterhilfsmittelschicht eine sehr dünne, kontinuierliche, ionenabweisende, aber lösungsmitteldurchlässige Oberschicht präzipitiert wird, worauf dann unter Anwendung eines Flüssigkeitsdruckes, der den osmotischen Druck in bezug auf die Produktflüssigkeit übersteigt, letztere durch die Oberschicht getrieben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß periodisch auf die Oberschicht und die Filterhilfsmittelschicht durch Rückfluß eine dritte Lösung zur Einwirkung gebracht wird, deren Ionenkonzentration hoch genug ist, um die Verbindung der Polyelektrolytmoleküle der Oberschicht zu trennen und die Schichten zu entfernen, worauf dann eine neue Filterhilfsmittelschicht und Oberschicht aufgebracht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolytlösungen bzw. als dritte Lösung wäßrige Lösungen verwendet werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als zu entionisierende Flüssigkeit sekundärer Abwasserabfluß verwendet wird.

5. Filterartiges Gebilde zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bestehend aus einem porösen Trägerkörper und einer darauf angeschwemmten Filterhilfsmittelschicht aus staubförmigem Feststoff, gekennzeichnet durch eine auf der Filterhilfsmittelschicht aus zwei Polyelektrolyten entgegengesetzter Polarität präzipitierte, kontinuierliche, dünne, filmartige Oberschicht.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, mit einem aus einem porösen Trägerkörper mit einer darauf angeschwemmten Filterhilfsmittelschicht aus staubförmigem Feststoff bestehenden filterartigen Gebilde, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterhilfsmittelschicht eine kontinuierliche ionendurchlaßhemmende Präzipitatorberschicht aus anionischen und kationischen Polyelektrolytmolekülen trägt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterhilfsmittelstauteilchen eine Größe von etwa 1 Mikron oder weniger besitzen.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper die Form einer hohlen Schraubenwendel hat, auf deren Innenseite die Filterhilfsmittelschicht und die Oberschicht liegt.

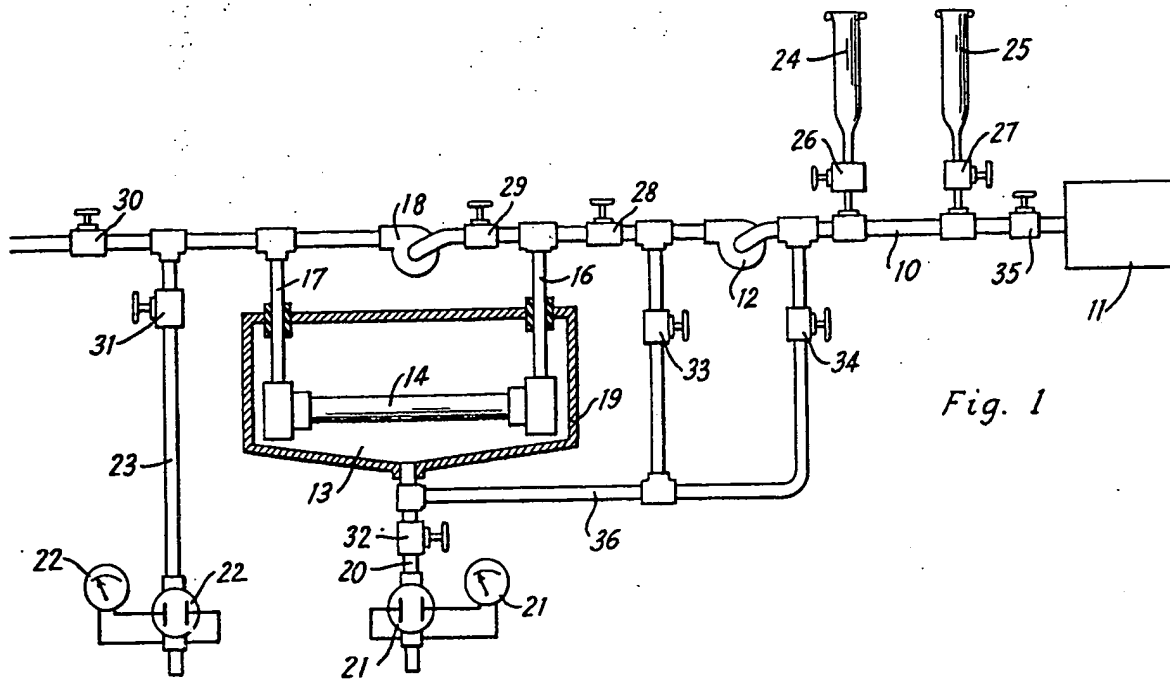


Fig. 1

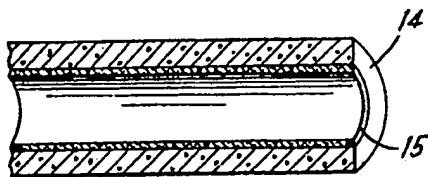


Fig. 2



Fig. 3

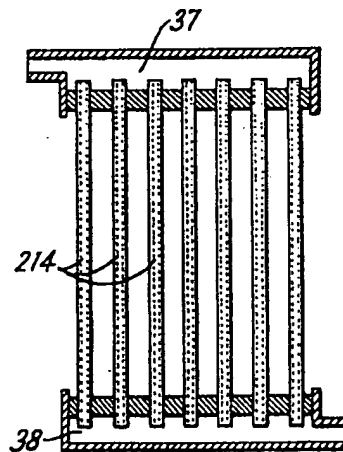


Fig. 4

COPY